

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61138658 A**

(43) Date of publication of application: 26 . 08 . 88

(51) Int. Cl.

**C08L 75/04  
C08K 7/16  
// B32B 27/18**

(21) Application number: **88280033**

(22) Date of filing: **11 . 12 . 84**

(71) Applicant: **KANEBO LTD HAGWARA ZENJI**

(72) Inventor: **NOHARA SABURO  
HAGWARA ZENJI**

**(54) ANTIFUNGAL POLYURETHANE FILM**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** The titled film that is composed of a urethane polymer containing specific zeolite solid particles bearing metal ions with fungicidal activity by ion exchange, thus being suitable for use as tapes for wrapping injuries or as a film for preventing leak in sanitary bands.

**CONSTITUTION:** Zeolite solid particles with a specific surface area over 150m<sup>2</sup>/g and a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio

less than 14 such as A-type zeolite, X-type zeolite, Y-type zeolite or mordenite are allowed to hold metal ions having bactericidal action, at least one selected from silver, copper and zinc by ion exchange. Then, 0.01W50wt%, preferably 0.05W40wt% of the zeolite particles are added to a polyurethane and the composition is made into a film. Or zeolite solid particles, before ion exchange, are mixed with polyurethane, formed into a film, then ion exchange is effected to allow the film to bear the metal ions.

**COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭61-138658

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月26日

C 08 L 75/04

7019-4J

C 08 K 7/16

CAM

// B 32 B 27/18

7112-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 抗菌性ポリウレタンフィルム

⑮ 特 願 昭59-260033

⑯ 出 願 昭59(1984)12月11日

⑰ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号  
⑰ 発 明 者 萩 原 善 次 草津市橘岡町3番地の2  
⑱ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番3号  
⑱ 出 願 人 萩 原 善 次 草津市橘岡町3番地の2  
⑲ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外2名

明 細 書

3 発明の詳細な説明

1 発明の名称

抗菌性ポリウレタンフィルム

2 特許請求の範囲

- 殺菌作用を有する金属イオンをイオン交換して保持している  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積及び1.4以下の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を有するゼオライト系固体粒子を含有するウレタンから成る抗菌性ポリウレタンフィルム。
- ゼオライト系固体粒子がA-型ゼオライト、E-型ゼオライト、F-型ゼオライト又はモルデナイトから構成されている特許請求の範囲第1項記載のフィルム。
- 殺菌作用を有する金属イオンが銀、銅、亜鉛から成る群より選ばれた1種または2種以上の金属イオンである特許請求の範囲第1項記載のフィルム。
- ゼオライト系固体粒子の含有量が0.01～5.0重量% (無水ゼオライト基準) である特許請求の範囲第1項記載のフィルム。

本発明は、抗菌性を持つポリウレタンフィルムに関する。

本発明のポリウレタンフィルムは、衛生性が要求される分野たとえば傷テープ、生肌帯及びかむつカバーの汚れ防止フィルム、防水ラミネート衣料などのために使用される。

従来、傷テープ、汚れ防止フィルム、防水ラミネート衣料を作るためにポリウレタンが用いられているが、かかる物品の使用状態は細菌の増殖に適した条件を示すため衛生上の問題があった。本発明は、細菌およびカビに対する顕著な抗菌性を持つポリウレタンフィルムを提供するものである。

すなわち本発明は、殺菌作用を有する金属イオンをイオン交換して保持している多孔質で気体吸着能を有するゼオライト系固体粒子を含有するウレタンから成る、発泡又は非発泡の抗菌性ポリウレタンフィルムを提供する。

本発明においてフィルムとは、フィルムそれ

自体、又は被覆物などと被覆した形態、又は被覆物品の中間被覆層の形態であることができる。

本発明において殺菌作用を有するゼオライト系固体粒子とは、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分に殺菌効果を持つ金属イオンの1種又は2種以上をイオン交換して保持しているものである。殺菌効果のある金属イオンの好適例としてAg, Cu, Zn が挙げられる。従つて上記目的に対して殺菌性のある上記金属の単独または混合型の使用が可能である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には $\text{Al}_2\text{O}_3$ を基準にして $\text{XM}_2/\alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \gamma \text{SiO}_2 \cdot \text{Zn}_2\text{O}$ で表わされる。Mはイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は1価～2価の金属であり、 $\alpha$ はこの原子価に対応する。一方Xおよび $\gamma$ はそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、 $\beta$ は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、その組成比及び細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のもの知られている。

の種類のものが知られている。

しかし本発明で使用するゼオライト系固体粒子の比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ （無水ゼオライト基準）以上であつて、ゼオライト構成成分の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.4以下好ましくは1.1以下でなければならない。

本発明で使用する殺菌作用を有する金属イオンとえば銀、銅および亜鉛の水溶性塩類の溶液は、本発明で限定しているゼオライトとは容易にイオン交換するので、かかる現象を利用して必要とする上記の金属イオンを単独または混合型でゼオライトの固定相に保持させることが可能であるが、金属イオンを保持しているゼオライト系粒子は、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4以下であるという二つの条件を満たさなければならない。もしそうでなければ効果的な殺菌作用を達成する目的物が得られない。これは、効果を発揮できる状態でゼオライトに固定された金属イオンの絶対量が不足するためであると考えられる。

つまり、ゼオライトの交換基の量、交換速度、アクセシビリティなどの物理化学的性質に依存するものと考えられる。

従つて、モレキュラーシーブとして知られている $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きなゼオライトは、本発明において全く不適当である。

また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4以下のゼオライトにおいては、殺菌作用を有する金属イオンを均一に保持させることが可能であり、このためにかかるゼオライトを用いることにより初めて十分な殺菌効果が得られる。加えて、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が1.4を超えるシリカ比率の高いゼオライトの耐酸、耐アルカリ性は $\text{SiO}_2$ の増大とともに増大するが、一方これの合成にも長時間を要し、経済的にみてもかかる高シリカ比率のゼオライトの使用は得策でない。前述した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.4$ の天然または合成ゼオライトは本構造物の通常考えられる利用分野では、耐酸性、耐アルカリ性の点よりみても充分に使用可能であり、また経済的にみても安価

であり得策である。この意味からも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は1.4以下でなければならない。

本発明で使用する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が1.4以下のゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナリシン(Anal-cime:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$ )、チャバサイト(Chabasite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 4.0$  および $4.4 \sim 7.6$ )、クリノプタロライト(Clinoptilolite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$ )、エリオナイト(Erionite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$ )、フォジャサイト(Faujasite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$ )、モルブナイト(mordenite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.34 \sim 10.0$ )、フィリップサイト(Phillipsite:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$ )等が挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明に好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしてはA-型ゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.4 \sim 2.4$ )、X-型ゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$ )、Y-型ゼオライト

( $81Q_6/A_6Q_6 = 3 \sim 6$ )、モルデナイト( $81Q_6/A_6Q_6 = 9 \sim 10$ )等が挙げられるが、これらの合成ゼオライトは本発明のゼオライト素材として好適である。特に好ましいものは、合成のA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト及び合成又は天然のモルデナイトである。

ゼオライトの形状は微細粒子状が好ましく、20ミクロン以下、好ましくは5ミクロン以下、特に2ミクロン以下であることが望ましい。

本発明においてポリウレタンは公知のように有機ポリイソシアネート類を水、ポリアミン又はポリオールなどの活性水素含有化合物と反応させて得られる。有機ポリイソシアネート類は、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を含有している。好適には、選択されたイソシアネート混合物は20～30のイソシアネート官能基数を有している。有用なイソシアネート類は芳香族ポリイソシアネート類であり、それらは単独であるか又は脂肪族、脂環式もしくは

複素環式ポリイソシアネート類と混合されている。

適当な有機ポリイソシアネート類には例えば、 $\alpha$ -ブタレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、 $\omega$ -キシリレンジイソシアネート、 $p$ -キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、 $\alpha$ -フェニレンジイソシアネート、 $p$ -フェニレンジイソシアネート、3-(アルファイソシアナトエチル)-フェニルイソシアネート、2,6-ジエチルベンゼン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアネート、エタリジンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジフェニ

ル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート、 $\omega$ -キシリレンジイソシアネート、トリアジントリイソシアネート、トリケトトリヒドロトリス(イソシアナトフェニル)トリアジン及びトリス(イソシアナトフェニル)メタンが含まれる。

また、ポリアミノ酸で変性された変性ポリウレタンも本発明でいうポリウレタンとして用いることができる(特開昭59-53786参照)。

本発明においてポリウレタンは発泡されたものであつてもよい。発泡剤としては水の他に約-40℃～+40℃の間の沸点を有するある種のハロゲン置換された脂肪族又は脂環式の炭化水素類、例えば塩化メチレン、揮発性フルオロカーボン類、例えばトリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン及び1-クロロ-2-フルオロエタン、低沸点炭化水素類、

例えば $\alpha$ -プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びそれらの混合物などを使用できる。

またフィルム成形のための反応時に触媒を用いることもできる。触媒としては第三級アミン、金属化合物など公知のものを使用できる。

本発明の抗菌性ポリウレタンフィルムはゼオライト系固体粒子とポリウレタンとからなるものであつて、該ゼオライト系固体粒子の少くとも1部が殺菌作用を有する金属イオンを保持している。ゼオライト系固体粒子が全体中に占める割合は0.01～50重量%(無水ゼオライト基準)である。前記の下限值以下の場合には抗菌効果の点で不満足である。一方前記の上限値を越えても抗菌効果はほぼ不変である上に、フィルムの物性変化が大きくなり、用途が限定される。かかる観点からより好ましい含有量範囲は0.05～40重量%であり、さらに好ましくは0.05～10重量%の範囲が好適である。

金属イオンはゼオライト系固体粒子にイオン

交換反応により保持されなければならない。イオン交換によらずに吸着あるいは付着したものでは殺菌効果およびその持続性が不充分である。金属イオンを保持させる方法として本発明者らは2つの方法が可能であることを先に見出した。第1の方法は殺菌力を有する金属-ゼオライトをポリイソシアネート類に添加混合し次にフィルムに成形する方法であり、第2の方法はゼオライトをポリイソシアネート類に添加混合しフィルムに成形した後にこれをイオン交換処理に付して、殺菌力を有する金属イオンをポリウレタン等のゼオライトに保持せしめる方法である。

まず第1の方法について説明する。この方法は殺菌力を有する金属-ゼオライトを先づ作るものであつて、該金属-ゼオライトは、前述の如く、イオン交換反応を利用して調製することが可能である。

本発明で定義した各種のゼオライトを本発明のA型ゼオライトに転換する場合を例にとると、

殺菌力の効果が最速条件で発揮できることが判つた。

次に本発明で定義したゼオライト類をCu-ゼオライトに転換する場合にも、イオン交換に使用する銅塩の濃度によつては、前述のA型ゼオライトと同様な現象が起る。例えばA型またはE型ゼオライト（ナトリウム型）をイオン交換反応によりCu-ゼオライトに転換する際に、1 M CuSO<sub>4</sub>使用時は、Cu<sup>2+</sup>は固相のNa<sup>+</sup>と置換するが、これと同時にゼオライト固相中にCu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>2</sub>のような塩基性沈殿が析出するためゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。かかる過剰な銅のゼオライト相への析出を防止するためには使用する水溶性銅液の濃度をより希釈状態、例えば0.5 M以下に保つことが好ましい。かかる濃度のCuSO<sub>4</sub>溶液の使用時には得られるCu-ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺菌効果が最適な状態で発揮できる利点があることが判つた。

通常A型ゼオライト転換に際しては硫酸銀のような水溶性銀塩の溶液が使用されるが、この濃度は過大にならないよう留意する必要がある。例えばA型またはE型ゼオライト（ナトリウム型）をイオン交換反応を利用してA型ゼオライトに転換する際に、銀イオン濃度が大であると（例えば1~2 M AgNO<sub>3</sub>使用時は）イオン交換により銀イオンは固相のナトリウムイオンと置換すると同時にゼオライト固相中に銀の硫化物等が沈殿析出する。このために、ゼオライトの多孔性は減少し、比表面積は著しく減少する欠点がある。また比表面積は、さほど減少しなくても、銀硫化物の存在自体によつて殺菌力は低下する。かかる過剰な銀のゼオライト相への析出を防止するためには銀溶液の濃度をより希釈状態例えば0.5 M AgNO<sub>3</sub>以下に保つことが必要である。もつとも安全なAgNO<sub>3</sub>の濃度は0.1 M以下である。かかる濃度のAgNO<sub>3</sub>溶液を使用した場合には得られるA型ゼオライトの比表面積も転換素材のゼオライトとほぼ同等であり、殺

A型ゼオライトならびにCu-ゼオライトへの転換に際して、イオン交換に使用する塩類の濃度によりゼオライト固相への固形物の析出があることを述べたが、Zn-ゼオライトへの転換に際しては、使用する塩類が2~3 Mの付近では、かかる現象がみられない。通常本発明で使用するZn-ゼオライトは上記濃度付近の塩類を使用することにより容易に得られる。

上述のA型ゼオライト、Cu-ゼオライトおよびZn-ゼオライトへの転換に際してイオン交換反応をバッチ法で実施する際には上述の濃度を有する塩類溶液を用いてゼオライト素材の浸漬処理を実施すればよい。ゼオライト素材中への金属含有量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大すればよい。一方、上述の濃度を有する塩類溶液を用いてカラム法によりゼオライト素材を処理する際には吸着塔にゼオライト素材を充填し、これに塩類溶液を通過させれば容易に目的とする金属-ゼオライトが得られる。

上記の金属-ゼオライト（無水ゼオライト基

準)中に占める金属の量は、銀については30重量%以下であり、好ましい範囲は0.001~5重量%にある。一方本発明で使用する銅および亜鉛については金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅または亜鉛の量は35重量%以下であり、好ましい範囲は0.01~15重量%にある。銀、銅および亜鉛イオンを併用して利用することも可能であり、この場合は金属イオンの合計量は金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)に対し35重量%以下でよく、好ましい範囲は金属イオンの構成比により左右されるが、およそ0.001~15重量%にある。

また、銀、銅、亜鉛以外の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムあるいは他の金属イオンが共存していても殺菌効果をさまたげることはないで、これらのイオンの残存又は共存は何らさしつかえない。

次いで、かかる金属イオン含有ゼオライトを有機ポリイソシアネート混合物へ前述の含有量となる如く添加混合し、常温又は加熱下でポリ

の方法ではこうして得たゼオライト含有ポリイソシアネート混合物をフィルムとした後にイオン交換処理に付す。イオン交換処理の方法は基本的には前述したゼオライトのイオン交換処理の方法に準ずるものであつて、ゼオライト含有フィルムを、殺菌作用を有する金属の水溶性塩類の溶液で処理する。この場合、金属塩の濃度範囲は、 $\Delta\text{PbO}_2$ の場合で0.3M以下好ましくは0.1M以下であり、 $\text{OaSO}_4$ の場合で0.05M以下が好ましい。 $\Delta\text{P}$ 塩又は $\text{Oa}$ 塩の濃度が余りに過大であると、銀酸化物や銅の塩基性沈殿が析出し殺菌効果が低減する欠点がある。亜鉛塩の場合はかかる現象がみられないので2~3M付近の濃度で処理することができる。処理方式としてはバッチ式、連続式のいずれもが可能である。金属イオンの保持量を高めるためにはバッチ処理の回数を増大するか連続式の場合は処理時間を長くすればよい。

この第2の方法はフィルム保持されたゼオライトがなおイオン交換能力を保持していること、

クレタン皮膚を得る。金属-ゼオライト合計重量に対する殺菌作用を有する金属の量(Awt%)とする)及びフィルム全重量に対する金属-ゼオライトの量(Bwt%)はいずれも殺菌効果に關係し、Aが多ければBは少なくてよく、逆にAが少いとBを多くする必要がある。殺菌効果を有効に發揮せしめる為にはA×Bの値が銀-ゼオライトの場合は0.01以上、銅または亜鉛-ゼオライトの場合は0.1以上となるように調整することが望ましい。

次に、本発明のフィルムを作る第2の方法について説明する。第2の方法はイオン交換処理の時期が異なるものの、基本的には第1の方法に準ずるところが多い。まず、上述で定義したゼオライトをイオン交換処理せずに有機ポリイソシアネート混合物へ添加混合する。ゼオライトの含有量範囲は第1の方法と同じである。添加混合の時期および方法は特に限定されるものではない。また、ゼオライトを乾燥する必要があるならば、前述の方法に準ずればよい。第2

そして適切なイオン交換処理によれば該ゼオライトに殺菌能力を有する金属イオンを保持せしめ得るという事実に基づいている。本発明の抗菌性フィルムの抗菌力は主としてフィルムの表面付近の金属イオンに依存すると考えられるので、表面付近のゼオライトのみが殺菌性金属イオンを保持していても何ら問題はないばかりか、殺菌性金属イオンの利用率という観点からはこの第2の方法は効率のよい方法である。いずれの場合にあつても、ゼオライトの総量(無水ゼオライト基準)に対する殺菌作用を有する金属の割合は、銀については30重量%以下でよく、好ましい範囲は0.001~5重量%である。一方、銅または亜鉛の場合は35%以下であつて、好ましい範囲は0.01~15重量%である。銀、銅および亜鉛イオンを併用して利用する場合に、金属イオンの合計量は0.001~15重量%の範囲が好ましい。また、他の金属イオンの残存または共存は何らさしつかえない。

ゼオライト粒子含有フィルム中のゼオライト

の含有量(B wt%)と、イオン交換処理によりゼオライトに保持される金属イオンの金属-ゼオライトに対する量(A wt%)とは、第1の方法で述べたのと同様に殺菌効果の大きさに関係し、Bが多い場合はAは少なくてよく、逆にBが少い場合はAを多くする必要がある。A×Bの値は銀の場合で0.01以上、銅または亜鉛の場合は0.1以上となるように調整することが望ましい。

本発明の抗菌性フィルムは金属ゼオライト以外の第3成分を含有していてもよい。例えば重合触媒、安定剤、助剤、増白剤、有機又は無機の顔料、無機フィラー及び各種可塑剤などである。

本発明で定義したゼオライトと、銀、銅、亜鉛の抗菌性金属イオンとの結合力は、活性炭やアルミナ等の吸着物質に単に物理吸着により保持させる方法と異なり、極めて大きい。従ってかかる金属ゼオライトを含有するフィルムの強力な殺菌能力と、その長時間持続性は本発明の特長的利点として特記すべきものである。本

発明の如く限定したゼオライトは、殺菌力を有するAg、CuおよびZnとの反応性が大きい利点がある。例えばA-型ゼオライト、E-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、チャバサイト中のイオン交換可能な金属イオン(M<sup>2+</sup>)は容易にAg<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>またはZn<sup>2+</sup>とイオン交換を行なつて、ゼオライトの母体中に殺菌金属イオンを保持し、且つその保持能が高い。また本発明の如く限定したゼオライトは、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>およびZn<sup>2+</sup>に対する選択吸着性が大きい利点がある。かかる事実本発明のゼオライト粒子含有ウレタンが使用時に濡れても、Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>がゼオライト母体中に安定に長期間保持され、殺菌力が長期間持続されることを意味している。

加えて、本発明の如く限定したゼオライトは、その交換容量が大きく、殺菌力を有するAg、CuおよびZnの保持量を大きくしうる利点がある。また本発明の抗菌性フィルムの使用目的に応じて、ゼオライト固体粒子に含有させるAg、CuおよびZn量の調節が容易にイオン交換で行なえる

利点がある。

また本発明で定義したゼオライトはフィルムの物性を劣化させることが少ない。

本発明の抗菌性ポリウレタンフィルムは、フィルム単独、又は繊維布、不織布と積層したラミネートの形態、又は積層物品の中間の接着材層の形態であることができる。本発明のフィルムは、細菌及びカビの増殖を抑止する著しい作用を有するので、衛生性が問題になる分野で有利に使用できる。たとえば傷テープ、生理帯およびおむつカバーの洩れ防止フィルムなどが挙げられる。また、防水ラミネート衣料は使用後にカビが繁殖しやすいので、ラミネート用フィルムとして又は中間接着剤層として本発明のフィルムを用いることができる。

また、本発明のゼオライト粒子含有フィルムはゼオライト本来の機能をも合わせ持つているので、抗菌性とゼオライト本来機能とを合わせて利用することが可能である。例えばゼオライトの本来機能の吸湿・吸着効果と抗菌効果の複

合効果を利用することができる。

次に本発明の実施例について述べるが、本発明はその要旨を越えぬ限り実施例に限定されるものではない。

#### 実施例

##### 1 抗菌性フィルムの製造

ゼオライトとしてA-型ゼオライト(組成 $0.94 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.92 SiO_2 \cdot xH_2O$ 、平均粒径 $1.1 \mu$ 、 $100^\circ C$ 乾燥含水率 $16.0$ 重量%、比表面積 $664 m^2/g$ )を用い、これを $0.1 M$ 硝酸銀水溶液及び $0.05 M$ 硫酸銅水溶液に繰返し含浸して $2.6$ 重量%(無水ゼオライト基準)の銀及び $8.0$ 重量%(同)の銅を含む抗菌性金属含有ゼオライトを得た。

次にこれを下記に示すようにしてポリウレタンの表皮フィルム及びラミネート接着層フィルムを作つた。

##### 1 表皮フィルム

下記組成の2つの表皮用混合物:

##### (a) 一般難変型

特開昭61-138658 (7)

ポリイソシアネート溶液<sup>※</sup> 100重量部

ジメチルホルムアミド(DMF) 20 "

メチルエチルケトン(MEK) 30 "

殺菌性金属含有ゼオライト1,2,又は3重量部

※商標 クリスボンMB-630 (大日本インキ化学工業製)

固形分 30±1%、粘度 35000~50000cpe、

溶剤 DMF/MEK=2/1

#### (2) 無黄変型

ポリイソシアネート溶液<sup>※</sup> 100重量部

DMF 10 "

MEK 20 "

殺菌性金属含有ゼオライト 1,2 又は 3 重量%

※商標 ハニエース(ハニー化成)、固形分

25±1%、粘度 15000~25000cpe、

溶剤 DMF/MEK=1/1

を各々離型紙上に約70 $\mu$ 塗布し、乾燥機に於て約100℃で15m/分の速度で15分間通過させて製膜した。

(a)及び(b)が各々、100%モジュラス65

加熱ロール温度 90℃

プレス圧力 50kg/cm<sup>2</sup>

加工速度 15m/分

接着剤量(乾燥) 20g/m<sup>2</sup>

出来たフィルムは26kg/cm<sup>2</sup>の100

%モジュラスを持つ。

次に30~40℃で1日熟成したのち、

表皮フィルムからラミネートを剥離する。

これは衛生資材又は衣料として用いるのに適しており、必要により柔軟処理、撥水処理を施すことができる。

#### 1. 抗菌力試験

##### 1. 試験目的

上記1で得た下記6種の本発明のフィルムの細菌及びカビに対する抗菌力をテストした。

~70kg/cm<sup>2</sup>、40~45kg/cm<sup>2</sup>、耐光劣化度50H、3級、200H5級のフィルムが得られた。

#### 1. ラミネート接着層フィルム

離型紙上に製膜された上記表皮フィルム

(a)上に下記組成の二液型ウレタン接着剤を

混合

クリスボン 401D<sup>※</sup> 100重量部

クリスボン HX(硬化剤) 10 "

クリスボン HX(促進剤) 5 "

DMF 20 "

MEK 30 "

殺菌性金属含有ゼオライト 0又は2重量%

※クリスボン(商標)401D:固形分50±1%、

粘度 30000~50000cpe、溶剤 TOL/MEK

=6/4

を50 $\mu$ 塗布し、乾燥により溶剤を除去した後、基布(ポリエステルタフタ)と合わせ、加熱ロールにより下記条件で圧着しラミネートを構成する。

試料番号	ウレタン表皮フィルム中の殺菌性金属イオン含有ゼオライトの含量	ウレタン接着剤層中の殺菌性金属イオン含有ゼオライトの含量
A-1	1 %	0 %
A-2	2 "	0 "
A-3	3 "	0 "
B-1	1 "	2 "
B-2	2 "	2 "
B-3	3 "	2 "

#### 2. 試験方法

黄色ブドウ球菌および大腸菌に対する抗菌力は、AATCC Test Method 100-1981 に準じて試験を行い、黒こうじカビに対する抗菌力は、かび抵抗性試験、JIS Z 2911 繊維製品菌式法に準じて行つた。

##### (1) 細菌に対する抗菌力試験

###### ① 使用菌株

Staphylococcus aureus FDA 209P

(黄色ブドウ球菌)

Escherichia coli IID 0-55

(大腸菌)



## ② 菌液の調製

AA700 broth (Bacto-peptone 1%, Beef Extract 0.5%, Sodium Chloride 0.5%) 一夜培養を黄色ブドウ球菌は AA700 broth、大腸菌は試菌生理食塩水 (いずれも 0.1% Triton X-100 添加) を用いて 1 ml 当りの生菌数が約  $10^8$  個になるように希釈し、これを菌液とした。

## ③ 試験操作

約  $5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  の大きさの供試品 10 枚に菌液 0.5 ml を接種し、接種直後および 35℃、6 時間放置後、その生菌数を測定した。

すなわち、供試品を BODLP ブイヨン培地 100 ml で 1 分間振り出し、振り出した液中の生菌数を BODLP 寒天培地を用いる湿気平板培養法により計測し、使用した供試品当りの生菌数を算出した。

## (2) カビに対する抗菌力試験

## ① 使用菌株

*Aspergillus niger* IFO 4414

## ② 孢子懸濁液の調製

寒天斜面培地で十分に孢子を形成させ、孢子を 0.005% シオクテルスルホコヘク酸ナトリウム加減菌水に浮遊させ、孢子懸濁液とした。

## ③ 試験操作

平板培地<sup>※</sup>の上に  $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  の大きさに切った供試品片を置き、その上から孢子懸濁液 1 ml を均等にまきかけ、ふたをして温度  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  にて 2 週間培養した。

培養後、供試品片の表面に生じた菌糸の発育状態を肉眼で観察した。

## ※ 平板培地の組成

精製水 1000 ml 塩化カルシウム 0.25 g  
硝酸アンモニウム 3.0 g 硫酸第一鉄 0.002 g  
りん酸-カリウム 1.0 g 寒天 25 g  
硫酸マグネシウム 0.5 g

板 1 枚

## 3 試験結果

## (1) 細菌に対する抗菌力

結果の詳細を表-1 および表-2 に示した。また、次式により減少率を計算し、表-3 および表-4 に示した。

$$\frac{\text{接種直後の生菌数} - \text{6時間後の生菌数}}{\text{接種直後の生菌数}} \times 100\%$$

表-1 黄色ブドウ球菌

	使用供試品当りの生菌数	
	接種直後	6時間後
A-1	—	$1.3 \times 10^8$
A-2	$1.3 \times 10^8$	$1.0 \times 10^8$
A-3	—	$5.5 \times 10^8$
B-1	—	$2.0 \times 10^8$
B-2	$1.3 \times 10^8$	$1.0 \times 10^8$
B-3	—	$1.5 \times 10^8$

—: 試験実施せず

表-2 大腸菌

供試品	使用供試品当りの生菌数	
	接種直後	6時間後
A-1	$2.4 \times 10^4$	$1.0 \times 10^8$ 以下
A-2	—	$1.0 \times 10^8$ 以下
A-3	—	$1.0 \times 10^8$ 以下
B-1	$2.9 \times 10^4$	$1.0 \times 10^8$ 以下
B-2	—	$1.0 \times 10^8$ 以下
B-3	—	$1.0 \times 10^8$ 以下

—: 試験実施せず

表-3 黄色ブドウ球菌

供試品	減少率 (%)
A-1	92.0
A-2	92.2
A-3	92.6
B-1	92.8
B-2	92.9
B-3	92.9

表 - 4 大 腸 菌

供試品	減少率 (%)
A - 1	99.9以上
A - 2	99.9以上
A - 3	99.9以上
B - 1	99.9以上
B - 2	99.9以上
B - 3	99.9以上

- (2) カビに対する抗菌力  
試験結果および結果の表示方法を表 - 5 および 6 に示した。

表 - 5 かび抵抗性試験結果

供試品	かび抵抗性の表示
A - 1	1
A - 2	1
A - 3	2
B - 1	2
B - 2	2
B - 3	3

表 - 6 試験結果の表示方法

菌 糸 の 発 育	かび抵抗性の表示
試料または試験片の接種した部分に菌糸の発育が認められない。	3
試料または試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の 1/3 を超えない。	2
試料または試験片の接種した部分に認められる菌糸の発育部分の面積は、全面積の 1/3 を超える。	1

以上の表 1 ～ 表 5 から明らかのように、本発明に従いポリウレタン表皮フィルムに殺菌性金属含有ゼオライトを含むラミネート A-1 ～ 3、及び更にポリウレタン接着剤フィルムにも殺菌性金属含有ゼオライトを含むラミネート B-1 ～ 3 は、顕著な抗菌性を示す。

代理人 江崎光野  
代理人 江崎光史  
代理人 松井光夫